

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 3 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 9 3 4 8 ]

出 願 人                      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0094337

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/10  
H05B 33/14  
C08G 61/02  
C09D 11/00  
C09D165/04  
C09K 11/06

【発明の名称】 組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、  
該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法  
、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法  
、電子装置並びに電子機器

【請求項の数】 29

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 関 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 田邊 誠一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株  
式会社内

【氏名】 桑城 伸語

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

**【氏名】** 木村 秀之

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000002369

**【氏名又は名称】** セイコーエプソン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100089037

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡邊 隆

**【代理人】**

**【識別番号】** 100064908

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 志賀 正武

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100110364

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 実広 信哉

**【先の出願に基づく優先権主張】**

**【出願番号】** 特願2002-226563

**【出願日】** 平成14年 8月 2日

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 008707

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

【包括委任状番号】 9910485

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されており、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることを特徴とする組成物。

【請求項2】 前記溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記グリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度は、重量%で、40以上55以下であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記グリコール系の溶剤は、ジエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 前記グリコール系の溶剤は、モノエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項6】 前記グリコール系の溶剤は、トリエチレングリコール又はその混合物であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項7】 前記有機導電性材料は、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記有機導電性材料は、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 前記有機導電性材料は、ポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 前記溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項11】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤の濃度は、重量%で、0.01以上0.1以下であることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項 12】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、該界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】 前記アセチレングリコール系の界面活性剤は、3, 5-ジメチルー1-オクチン-3-オールであることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 14】 脱気処理が施されていることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】 前記脱気処理は、水の飽和蒸気圧以下の真空下で行われることを特徴とする請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】 前記脱気処理の前に、前記脱気処理に伴って蒸発する量の溶剤が予め添加されていたことを特徴とする請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の組成物から形成されたことを特徴とする有機半導体膜。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴とする有機導電性膜の製造方法。

【請求項 19】 前記塗布工程の後に、溶媒を除去するための乾燥工程を具備したことを特徴とする請求項 18 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 20】 前記乾燥工程は、減圧雰囲気にて行われることを特徴とする請求項 19 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 21】 前記減圧雰囲気は、圧力が  $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下で、かつ、温度が略室温であることを特徴とする請求項 20 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 22】 前記乾燥工程の後に、 $100^\circ\text{C}$  以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴とする請求項 19 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 23】 前記加熱工程における熱源として赤外線を用いることを特徴とする請求項 22 に記載の有機導電性膜の製造方法。

【請求項 24】 正孔注入輸送層が、請求項 17 に記載の有機導電性膜であることを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 25】 請求項 17 に記載の有機導電性膜を用いて正孔注入輸送層を形成する方法がインクジェット法であることを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 26】 少なくとも請求項 24 に記載の有機 EL 素子と該有機 EL 素子の駆動回路とから構成されることを特徴とする電子装置。

【請求項 27】 請求項 26 に記載の電子装置を備えたことを特徴とする電子機器。

【請求項 28】 集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲート又は配線が、請求項 17 に記載の有機導電性膜であることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項 29】 請求項 17 に記載の有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲート又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴とする有機半導体素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイスをなす導電性膜形成用の組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機 EL 素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器に関する。より詳細には、上記導電性膜は、電子回路や集積回路において電極や配線を構成する導電部位として用いられる。本発明に係る組成物は、各種塗布法の原材料として利用できるが、中でも該組成物から有機導電性膜を形成する場合にはインクジェット法が好適に用いられる。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、電子回路や集積回路などに使われる配線の製造には、例えばフォトリソグラフィ法が用いられている。このリソグラフィ法は、予め導電性膜を塗布

した基板上にレジストと呼ばれる感光材を塗布し、回路パターンを照射して現像し、レジストパターンに応じて導電性膜をエッチングすることで配線を形成するものである。このリソグラフィー法は真空装置などの大掛かりな設備と複雑な工程を必要とし、また材料使用効率も数%程度でそのほとんどを廃棄せざるを得ず、製造コストが高く、製造に要するエネルギー効率も低くなる傾向があった。

#### 【0003】

上記の集積回路や薄膜トランジスタに利用される導電性膜パターンは銅、アルミニウムなどの金属やインジウム錫酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）で、半導体膜パターンはシリコンで形成されることが多い。従来、そのパターン形成は、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などにより基板全面に導電性膜あるいは半導体膜を堆積した後、フォトリソグラフィー法にて不要な部分を除去することによって行われるのが一般的である。

#### 【0004】

しかしながら、上記CVD法とフォトリソグラフィー法との組合せによる薄膜パターンの形成方法には、プロセス面において以下の技術課題があった。

(1)原料がガス状であるため、薄膜を堆積する基板の表面上に例えば凹凸がある場合には、該基板上には膜厚や膜質が均一な薄膜は得られにくい。

#### 【0005】

(2)膜の形成速度が遅いため生産性が低い。

(3)プラズマCVD法などの場合は、複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必須であり、製造設備の導入および維持管理に多額の費用を要する。

(4)フォトリソグラフィー法はそのプロセスが複雑であり、原料の使用効率も低いことから製造コストが高くなり、またそのプロセスで使用したレジストやエッチング液などは大量の廃棄物となるので処理コストも嵩む。

#### 【0006】

またシリコン薄膜パターンの形成方法の場合には、材料面において以下の技術課題があった。

(5)原料として、毒性や反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点がある。



(6) 加えて、原料がガス状であるため密閉状の真空装置や配管系などが必要となる。一般にこれらの真空装置や配管系からなる設備は大掛かりなものとなり、またこのような設備はクリーンルーム内で稼働させるため、その維持費用も要する。

(7) 上記真空装置や配管系はそれ自体が高価であると共に、その真空環境やプラズマ環境を維持しつつ所望の薄膜を形成するためには、多大なエネルギーを消費するため製品のコスト高に繋がっている。

#### 【0007】

これに対して、導電性微粒子を分散させた液体（本願では組成物とも呼ぶ）をインクジェット法にて基板に直接パターン塗布し、その後熱処理やレーザー照射を行って導電膜パターンに変換する方法がある（例えば、特許文献1参照）。また、銀のナノ微粒子からなる分散インクを用いてインクジェット法で、プラズマディスプレイのバス、アドレス電極を形成する方法も報告されている（例えば、非特許文献1参照）。これら方法によれば、上記フォトリソグラフィ法は不要となり、導電膜を形成するプロセスが大幅に簡単なものに置き換えることができ、さらには原材料の使用量も低減されるので、上述した電子回路や集積回路の製造方法として好ましく、製造コストの削減に寄与するものと期待されている。

#### 【0008】

しかしながら、配線として使用するためには、導電性微粒子がある程度重なって厚膜化されて形成されることが必要である。すなわち、導電性微粒子が重なっていないと、導電性微粒子が互いに接触していない部分が断線等の原因となってしまう。また、厚膜化が不十分であると電気抵抗が高くなり、伝導性に劣る配線となってしまう。

ところが、導電性微粒子を分散させた液体をインクジェット法にて基板に直接パターン塗布する方法では、導電性微粒子を分散させた液体を用いるため、一定量の液体の吐出で塗布できる導電性微粒子の量には吐出時の粘度等の点から限界がある。一方、一度に多量の液体を吐出しようとする、配線の形成位置の制御が難しくなると共に、配線の線幅が太くなり電子回路等の集積化の要請に反してしまう。

## 【0009】

上述したインクジェット法と同法で用いる組成物との関係については、以下の例において多方面から技術的な検討がなされている。

(1) 極性溶剤と正孔注入輸送材料からなる組成物を用い、インクジェット法により正孔注入輸送層を形成する有機EL素子の製造方法の例（例えば、特許文献2参照）。

(2) 組成物を構成する溶媒として非プロトン性環状溶媒DMI、NMP等を用いた場合には、インクジェット法による組成物の吐出安定性が得られ、パターンニング性、成膜性も向上する例（例えば、特許文献3参照）。

(3) このPEDOT/PSSを正孔注入輸送層材料として用いる例（例えば、特許文献4参照）。

## 【0010】

(4) 組成物が高沸点のグリコール系溶剤を含有することによって、目詰まりを防止できる例（例えば、特許文献5参照）。

(5) 揮発性（蒸気圧）を限定した溶剤を含む組成物を用いることで目詰まりが防止でき、更にはこの組成物を用いて膜を形成すると当該膜の平坦性が改善されると共に、界面が形成されるのを防げる例（例えば、特許文献6参照）。

## 【0011】

これに対して、スクリーン印刷法で導電性コーティングを行う際にペーストを用いる例がある（例えば、特許文献7参照）。ただし、ペーストは一般的に粘性が高いためインクジェット法で使用するには不向きな材料であると言わざるを得ない。

一方、川瀬らは、サイエンス誌において、インクジェット法で有機TFTを作製する際に、ソース電極やドレイン電極を形成する材料として、上述したPEDOT/PSSを利用する技術を開示している（例えば、非特許文献2参照）。

## 【0012】

## 【特許文献1】

米国特許第5132248号明細書

## 【特許文献2】

特願平 10-248816 号公報

【特許文献 3】

特願平 11-134320 号公報

【特許文献 4】

特開 2000-91081 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-167878 号公報

【特許文献 6】

特開 2001-52861 号公報

【特許文献 7】

特表 2002-500408 号公報

【非特許文献 1】

Tech. Digest of SID' 02, pp753(2002)

【非特許文献 2】

Science 15 December 2000, Vol290 pp2123-2126

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、上述した導電性微粒子や導電性高分子などの、導電性材料、半導体材料を分散させた液体すなわち組成物は、液体を調合した時点では一定の粘度を有しているが、時間が経つにつれて、組成物の粘度が次第に変化し、組成物を吐出する際の粘度が調合時とはかけ離れたものとなる傾向があった。

このような組成物の粘度が経時的に大きな変化を生じると、吐出液滴量を制御するのが困難になるばかりでなく、バンク間内における膜の平坦性が損なわれる問題が生じる。更に、組成物が経時変化を起こすということは、形成された導電性膜、半導体膜の特性も変化したものが得られる恐れがある。

【0014】

一旦、このように非平坦な表層部をなしてしまうと、その後、いくら乾燥処理や加熱処理を行っても、その平坦性を改善することは難しい。例えば、この非平坦な表層部を備えた導電膜が配線として用いられる場合、この非平坦な箇所

在は導電膜を通過する電子やホールの流れを乱す原因となり、安定した通電状態が得られず、ひいては長期信頼性の低下を招くことが懸念される。

さらに、この非平坦な表層部を備えた導電膜上に、何らかの膜を積層する場合は、この導電膜の形状の影響を受け、その上に設けた膜も平坦性を失ってしまう。このような導電膜とその上に積層した膜を含む電子回路や集積回路は、稼働時の安定性はおろか、長期信頼性にも乏しいと言わざるを得ない。

したがって、従来の組成物は、安定した粘度を備えることが困難なため、インクジェット法による膜パターンの形成ならびにそれによって得られる素子特性に支障を来していた。

#### 【0015】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、インクジェット法で形成した膜の表面形状の平坦化更には、上記方法により形成される機能膜の特性、素子特性の信頼性を図るため、経時変化の少ない粘度を備えた組成物とこれを用いた有機導電性膜及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた有機EL素子及びその製造方法、該有機導電性膜を備えた半導体素子及びその製造方法、電子装置並びに電子機器等を提供することを課題とする。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることを特徴とする組成物を提供する。

上記構成による組成物は、従来に比べて極めて長期間、その粘度を安定に維持できるので、この組成物を用いて塗膜を形成した際は、その厚みの経時変化を著しく抑制することが可能となり、信頼性の高い導電性膜、半導体膜、半導体素子を得ることができる。

また、上記構成の組成物は、その粘度の変化率が小さいことから、長期保存性に優れるとともに、量産により低コスト化が望めるので、組成物単体としての販売が可能であり、広い産業分野に貢献できる。

#### 【0017】

本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことにより、上述した組成物の粘度の変化率を大幅に低減できるので望ましい。その際、当該グリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度を、重量％で、40以上55以下とすることにより、この組成物をインクジェット法でノズル孔から吐出する際、目詰まりが改善されると共に、吐出後に曲がることなく直線的に飛翔して膜を形成することが可能となり、ひいては作製した膜の平坦性や表面プロファイルが改善される。従って、例えば、この膜を正孔注入輸送層として用いた有機EL素子は、その画素内平坦性が大幅に改善される。

上記グリコール系の溶剤として望ましい材料は、ジエチレングリコール又はその混合物、モノエチレングリコール又はその混合物、並びにトリエチレングリコール又はその混合物である。

#### 【0018】

本発明に係る組成物を構成する有機導電性材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物、或いはポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物が好適な材料として挙げられる。

また、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、上記材料のその分散性をより良くすることができる。さらに組成物の表面張力を下げ、下地基板上での濡れ性を向上させることができる。上記界面活性剤は泡が立ちにくい性質もあり、気泡が組成物内に混入することを防ぎ、均一な欠陥のない緻密な膜を形成することができる。特に、本発明に係る組成物が、濃度を、重量％で、0.01以上0.1以下としたアセチレングリコール系の界面活性剤を含む場合、この組成物を用いて作製された膜はさらに優れた平坦性を実現できる。

#### 【0019】

さらには、上記アセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、該界面活性剤とともに前述した溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下とすることにより、組成物を吐出して膜を作製した際の乾燥時間を、溶媒に合わせる事が可能となり、溶媒除去後に界面活性剤が残存するのを防ぐことができる。その結

果、上記構成の組成物から作製された膜は、常に優れた平坦性、均一性を備えることができる。除去が難しい、例えば高沸点の界面活性剤を用いた場合、残留した界面活性剤が導電性膜、半導体膜の特性を損ねる場合がある。中でも、このようなアセチレングリコール系の界面活性剤としては、3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オールが好適である。

#### 【0020】

また、本発明に係る組成物は、脱気処理が施されていることにより、この組成物をインクジェット法でノズル孔から吐出する際の吐出安定性が改善され、ひいては作成した膜の平坦性や表面プロファイルがより改善される。従って、例えば、この膜を正孔注入輸送層として用いた有機EL素子は、その画素内平面性が確実に改善される。

上記脱気処理としては、減圧方式、超音波方式、膜分離方式、加熱方式、ガス置換方式などが挙げられるが、特に、粘度によらず連続的な脱気が可能となる点などから減圧方式が好ましく適用される。なお、膜分離方式では、耐溶剤性に優れた膜（気液分離膜）を用いる必要がある。

脱気処理は、揮発成分の蒸発による組成物の成分比率の変化を伴いやすい。特に、減圧方式では、溶存気体をより除去しようとする、真空度が高くなり、その分、揮発成分の蒸発による組成物の成分比率が変化しやすい。しかも、水などの蒸気圧が高い溶剤を含む組成物ではその傾向が強い。成分比率の変化は、物性の変化や、吐出安定性の低下に加え、成膜性（平坦性）の低下につながる。そのため、上記脱気処理の前に、脱気処理に伴って蒸発する量の溶剤が予め添加されているのが望ましい。これにより、脱気処理に伴う、組成物の最適な成分比率の崩れが防止される。

#### 【0021】

本発明に係る有機導電性膜は、上述した組成物から形成されたことを特徴としている。

前述したように、本発明の組成物は、その粘度の変化率が調合30日後において±5%以下という極めて長期の安定性を備えていることによって、この組成物を原材料として有機導電性膜を作製した場合、膜形成の初期段階でその平坦性が

達成されれば、当該平坦性が時間と共に損なわれるといった不具合が生じることがない。従って、上記構成からなる有機導電性膜は、その膜自体の量産性に優れており、形成後に膜の平坦化处理などを行う必要が無いため、製造コストの削減が図れる。また、該有機導電性膜が優れた平坦性を備えているため、その上に何らかの膜を積層して設ける場合、積層膜の材質に依存せず該積層膜も平坦化が図りやすくなるので、該有機導電性膜は複数の膜を積層して構成される電子デバイス用途に好適である。こうして得られる有機半導体素子、電子デバイスは信頼性の高いものとなる。

#### 【0022】

本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、上述した組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴としている。

上述したとおり、本発明に係る組成物はその粘度の変化率が小さいという特徴を備えているので、インクジェット法でこの組成物を微細なノズル孔を通して吐出する場合、この組成物は、粘度変化に起因してノズル孔が詰まるという不具合は発生せず、ノズル孔から常に安定して吐出されるので、吐出作業の時間に依存せず、所望の吐出量が安定して得られる。特に、間欠的に塗り分けて膜を形成する塗布工程を用いる有機導電性膜の製造方法では、この組成物を採用することにより、その吐出量を高精度に制御できるので、膜厚の均一化が著しく図れる。

また、インクジェット法で組成物を塗り分けて形成する塗布工程を備えた有機導電性膜の製造方法は、逐次、組成の異なる組成物をノズル孔に供給することにより、または異なるノズルに異なる組成物を供給することにより、特性の異なる膜を形成可能とする。ゆえに、この構成からなる製造方法によれば、例えば伝導特性の異なる部位を基板上の所望の位置に容易に形成できる。

#### 【0023】

上述した有機導電性膜の製造方法は、前記塗布工程の後に、溶媒を除去するための乾燥工程を具備したことを特徴としている。

溶媒を除去するための乾燥工程を設けることにより、塗布工程で形成した有機導電性膜から溶媒を取り除き、平坦で緻密な構造の膜が安定して得られる。

特に、上記乾燥工程は、減圧雰囲気で行うことにより、平坦に膜を形成しつつ膜からの溶媒除去の能力が向上する。そして、この減圧雰囲気を圧力が $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以下で、かつ、温度が略室温とすることによって、さらに短い時間で効率的に、平坦な有機導電性膜の形成が可能となる。ここで室温とは、例えば、 $15^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ を指す。

#### 【0024】

また、本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、前述した乾燥工程の後に、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴としている。

乾燥工程により溶媒除去が行われた有機導電性膜に対して、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を施すことで、有機導電性膜をより緻密なものにし、下地基板（下地層）あるいは上に積層される層との密着性を向上させることができる。また、この加熱工程は、得られた有機導電性膜からは、分散させる組成物に加えてあった溶媒をより十分に除去する作用もある。

上記加熱工程における熱源として赤外線を用いることにより、有機導電性膜に熱源を接触させることなく、効率よく有機導電性膜を加熱処理できるので望ましい。

#### 【0025】

本発明に係る有機EL素子は、正孔注入輸送層として前記の有機導電性膜を用いたことを特徴としている。

上述した特徴、すなわち、平坦性、均一性に優れ、かつ、溶媒除去が十分に行われているという特徴を備えた有機導電性膜を正孔注入輸送層として用いることにより、素子効率が安定しており、素子寿命も長い有機EL素子が得られる。ここで、素子効率とは、単位電流あたりの発光輝度であり、素子寿命とは、一定の電流を素子に流し続けたとき、通電開始時における素子の発光輝度が半減する迄に要した時間である。

#### 【0026】

本発明に係る有機EL素子の製造方法は、上記有機導電性膜を用いて正孔注入輸送層を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

上記構成からなる有機EL素子の製造方法によれば、凹状の微小な面積を有す



る平坦な領域に、優れた平坦性を備えかつ十分に溶媒除去が行われた有機導電性膜からなる正孔注入輸送層をインクジェット法で容易に形成できる。

換言すれば、上記有機EL素子の製造方法は、材料が異なるものを、所望の場所に、高精度に成膜が可能なインクジェット法を用い、有機EL素子の素子効率や素子寿命を左右する正孔注入輸送層を簡便に作製できるので、従来の真空プロセスに用いた製造法に比べて素子作製の製造コストを大幅に削減できる。したがって、本発明に係る有機EL素子の製造方法は、安定した素子特性を備えた有機EL素子を安価に提供することが可能となる。

#### 【0027】

本発明に係る電子装置（有機EL装置とも呼ぶ）は、少なくとも前述した有機EL素子と該有機EL素子の駆動回路とから構成されることを特徴としている。

この構成による電子装置は、前述した有機EL素子が安定した素子特性を備えているので、この素子の駆動回路を加えることによって、長期信頼性を向上させることができる。

本発明に係る電子機器は、上記の電子装置を備えたことを特徴としている。

この構成からなる電子機器は、長期信頼性の向上した電子装置を使用しているので、電子機器自体の長寿命化が図れる。

#### 【0028】

本発明に係る有機半導体素子は、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線が、上述した有機導電性膜であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子であれば、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線が、上述したように、平坦性、安定性に優れた有機導電性膜で形成されているので、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線の中を移動する電子や正孔の阻害要因となるヒロック（製造プロセス中の熱処理や動作中の時間経過によって配線膜の表面に発生する突起物）などが形成されにくいので、安定した通電状態が長期にわたって維持できる。これにより、長期信頼性の高い有機半導体素子の提供が可能となる。

#### 【0029】

本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、上述した有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子の製造方法であれば、インクジェット法という簡便にかつ精度よく膜を配置（パターンニング）、形成できる方法により、上述した長期信頼性の高い有機半導体素子を形成可能なので、膜形成に大掛かりな真空プロセスを要する従来の製造方法に比べて、有機半導体素子の製造コストを大幅に低減できる。従って、本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、安価な有機半導体素子の提供に貢献する。

### 【 0 0 3 0 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る組成物について詳細に説明する。

本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも 1 種以上の溶媒から構成されており、粘度の変化率が調合 3 0 日後において ± 5 % 以下であることを特徴としている。

上記組成物を構成する有機導電性材料と溶媒との組合せは、有機導電性材料の分子量などには依存せず、得られる組成物が導電性さえ備えていれば如何なる組合せであってもよい。

### 【 0 0 3 1 】

上記の有機導電性あるいは有機半導体材料に用いられる高分子系の材料としては、例えばポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合系、或いはポリアニリンとポリスルホン酸の混合系、ポリパラフェニレンビニレン前駆体、ポリピロール、及びこれらの誘導体などが例示される。また、低分子系の材料としては、例えば銅フタロシアニン（C u P c）や、1，1-ビス（4-N，N-ジトリルアミノフェニル）シクロヘキサン、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム等が挙げられる。

### 【 0 0 3 2 】

溶媒には、上記有機導電性あるいは有機半導体と混在して液状体をなす組成物を形成する役割がある。このような溶媒としては、有機導電性あるいは有機半導

体を均一に混在させるため等の理由から、材料に合せて種類の溶剤が使われる。その中でも高い導電性を示す高分子材料であるポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合系、或いはポリアニリンとポリスルホン酸の混合系においては、極性溶媒が好適に用いられる。極性溶媒としては、例えば、水、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びその誘導体、ジエチレングリコール、モノエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類、およびそれらのグリコールエーテル類などが挙げられる。

#### 【0033】

本発明者は、組成物の保存安定性に着目して上記組合せを研究した結果、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒とを調合して作製される組成物の場合、組成物の備える各種特性の中でも、粘度の変化率を抑えることがその保存安定性に寄与することを見出した。特に、上記構成からなる組成物は、膜を作製する原材料として用いられるため、調合後の保存安定性が作製される膜質や膜形状などの膜特性に、さらにはこれらの膜から構成される素子の特性に大きく影響することが知られている。

#### 【0034】

しかしながら、今までは、上記組合せからなる組成物の粘度の変化率が、この膜特性にどのような影響を及ぼしているかについては詳細な検討がなされていなかった。そこで、本発明者は、表1に示す2種類の組成物Aと組成物Bを作製し、その粘度の変化率を調べた。

#### 【0035】

【表 1】

	溶媒の成分	分量
組成物 A	PEDOT-PSS 分散液	28 g
	水	22 g
	ジエチレングリコール	50 g
	3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オール	100 mg
組成物 B	PEDOT-PSS 分散液	28 g
	N-メチルピロリドン	22 g
	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50 g

## 【0036】

PEDOT-PSS 分散液とは、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸 (Baytron (P) P、バイエルン社製) である。

ジエチレングリコール (略称 DEG) としては、関東化学社製の特級グレードを、3, 5-ジメチル-1-オクチン-3-オールとしては、AIRPRODUCTS 社製の SF61 を用いた。

N-メチルピロリドン (略称 NMP) としては、関東化学社製の特級グレードを、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (略称 DMI) としては、アルドリッチ社製の特級グレードを用いた。

## 【0037】

ここで、表 1 に示す組成物の成分比率は、脱気処理後のものである。脱気処理は、組成物が置かれる空間を約 160 Pa 以下の真空圧に減圧することにより行った。この減圧脱気の場合、約 4 % の溶媒が蒸発することが分かっている。また、蒸気圧が比較的高い溶剤 (例えば水など) が蒸発し、蒸気圧が比較的低い溶剤 (例えば、DEG、NMP、DMI など) はほとんど蒸発しない。そのため、最適組成総重量の約 4 % の溶剤 (ここでは水) を予め添加したものを脱気処理前の

組成物として用いた。例えば、組成物 A の成分比率は、脱気処理前において、PEDOT-PSS 分散液：28 g、水：26 g、ジエチレングリコール：50 g、3,5-ジメチル-1-オクチン-3-オール：100 mg であった。この組成の脱気後の粘度は、17.1 mPa・s であり、水 22% の組成で脱気せずに測定した粘度の値 17.1 mPa・s と同じであった。粘度の測定は 20℃ において行った。

## 【0038】

表 2 は、上記 2 種類の組成物 A、B について、その粘度の変化率を調べた結果である。表 2 の経過日数において、0 日とは調合直後に測定したことを、経過日数 1 日とは調合から 24 時間後に測定したことを表す。

## 【0039】

【表 2】

	組成物を調合した日からの経過日数							
	0	1	2	5	10	15	20	25
組成物 A	0.0	0.2	0.1	0.1	0.3	1.0	1.5	1.0
組成物 B	0.0	0.1	0.4	2.7	6.8	14.4	18.3	22.0

## 【0040】

表 2 から、組成物 A はその粘度の変化率を調合 30 日後において ±2% 以下の範囲内に留まることがわかった。一方、公知である組成物 B の場合、その粘度の変化率は調合から 5 日までは 5% 以下の範囲内に留まるが、10 日以上経過すると急激に増加し、調合 20 日後には 20% にも達することが確認された。

この結果から、組成物 A は粘度の安定性が極めて高く、調合後 30 日以上長時間にわたって長期的な保存性に優れていることが明らかとなった。これに対して、従来の組成物 B は、その粘度の変化率が調合 20 日後において ±5% をはる

かに越えてしまうことから、組成物 A に比べて保存安定性が著しく劣る組成物であると言わざるを得ない。

#### 【0041】

従来、粘度の変化率が異なる組成物を用い、インクジェット法により微小な面積からなる凹部内に薄膜を作製した場合、組成物の粘度の変化（率）が、形成された膜の表面形状（膜の断面プロファイル）にどのような影響を及ぼしているかについては詳細な検討がなされていなかった。そこで、本発明者は、調合 30 日後における粘度の変化率が異なる組成物を用いて薄膜を作製し、組成物の粘度の変化（率）が、形成した薄膜の表面形状に与える様子を調査した。

#### 【0042】

図 1 および図 2 は、凹部をなす微小領域の中に、粘度の変化率の異なる 3 種類の組成物を用い、インクジェット法により膜（厚さ約 50 nm）26 を形成した状態を示す模式的な断面図である。

図 1 および図 2 において、微少な面積からなる凹部を備えた基体としては、予め ITO を形成した基板 21 上に SiO<sub>2</sub> 膜からなる SiO<sub>2</sub> バンク（厚さ約 100 nm）24 を設け、所定のエッチング処理を施すことによって、直径 40 μm からなる円形の凹部をなす微小領域を有するものを用いた。ゆえに、凹部の側面は、略垂直（高さ約 100 nm）をなし、凹部の底面は ITO からなる基板 21 の表面が露出した状態とした。そして、さらに SiO<sub>2</sub> バンク 24 の表面上にのみ、アクリルからなる有機物バンク（隔壁、厚さ約 2 μm）28 を設けた。

#### 【0043】

図 1 は本発明に係る組成物 A、すなわち粘度の変化率が調合 30 日後において ±2% 以下の組成物を用いた場合であり、図 2 は比較例としての組成物 B、すなわち粘度の変化率が調合後において ±5% を越える組成物を用いた場合である。

図 1 より、本発明に係る組成物 A で形成した膜 26 a の表面は、膜 26 a の中央部が平坦であると共に、SiO<sub>2</sub> バンク 24 の壁面と接触している膜 26 a の周辺部においても中央部とほぼ同一の平坦形状を作り出せることが分かる。

これに対して、粘度の変化率が調合 30 日後において ±5% を越える組成物 B で形成した膜 26 b の表面は、図 2 に示すような 2 種類の断面形状をとる。調合

後 10 日後において粘度変化率が  $\pm 5\%$  を超える組成物 B で形成した場合を図 2 (a) に示す。膜 26 b の中央部では表面が平坦をなしているが、 $\text{SiO}_2$  バンク 24 の壁面と接する膜 26 b の周辺部に近づくにつれて膜 26 b の表面は落ち込む形状をなしている。調合後 30 日後において粘度変化率が  $\pm 20\%$  を超える組成物 B で形成した場合を図 2 (b) に示す。膜 26 c の中央部では表面が平坦をなしているが、壁面と接する膜 26 c の周辺部に近づくにつれて膜 26 c の表面は盛り上がる形状をなしている。

#### 【0044】

図 1 及び図 2 の結果から、本発明者は、粘度の変化率を調合 30 日後において  $\pm 5\%$  以下とした組成物 A であれば、この組成物 A を用いて形成した膜 26 a は優れた平坦性を有することを見出した。特に、粘度の変化率を調合 30 日後において  $\pm 5\%$  以下とした組成物 A を用い、周囲に壁面を備えた微小領域内に均一な薄膜 26 a を形成すれば、作製した膜 26 a の中央部が平坦をなすと同時に、壁面と接触している膜 26 a の周辺部においても中央部と同一の平坦形状を維持できることを、本発明者は上述した実験により確認した。

#### 【0045】

このように粘度の変化率が少なく、平坦性に優れた膜を形成するのに好適な組成物 A を構成する溶媒としては、グリコール系の溶剤を含むものが挙げられる。このグリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度を、重量%で、40 以上 55 以下の範囲とすることによって、上記膜の平坦性を  $\pm 20\%$  以内に収めることができる。中でも、上記グリコール系の溶剤としては、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールが好ましい。

#### 【0046】

また、粘度の変化率が少なく上記溶媒に溶解あるいは分散でき、平坦性に優れた導電性膜を形成するのに好適な組成物を構成する有機導電性材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との混合物、あるいはポリアニリンとポリスチレンスルホン酸との混合物が好適である。

#### 【0047】

上述した組成物を構成する溶媒は、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、該溶媒とともに組成物を構成する有機導電性材料の分散性を向上し、さらに組成物としての表面張力を調整することができる。この分散性の向上は、インクジェット法を用いて組成物から膜を形成する場合、インクジェット用のノズル口において組成物中の固形分が付着してノズル口が目詰まりを起こすことを防止すると共に、形成される膜を均一なものにすることができる。また、表面張力を調節できることは、ノズル口における組成物の接触角を適度な値に保つことに寄与し、これによってノズル口から吐出された組成物の飛行曲がりやを低減するので、吐出された組成物は安定して直線的に飛翔できる。さらには、基板上に吐出された組成物が適度な表面張力を持つことにより、基板上での濡れ性を制御でき、膜の平坦性を向上することができる。

#### 【0048】

上記アセチレングリコール系の界面活性剤の濃度を、重量%で、0.01以上0.1以下とすることにより、上述した凹部からなる微小領域に薄膜を形成した場合、形成した膜の平坦性を±20%以内に収めることが可能となるのでより好ましい。

#### 【0049】

また、このアセチレングリコール系の界面活性剤の沸点が、該界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下である界面活性剤は、この界面活性剤を含む組成物から形成された膜を正孔注入輸送層とした設けた有機EL素子の素子効率を高く維持し、かつ、素子寿命も延ばす作用がある。

特に、上記作用の高いアセチレングリコール系の界面活性剤として、3,5-ジメチル-1-オクチン-3-オールが挙げられる。

#### 【0050】

(有機導電性膜及びその製造方法)

本発明に係る有機導電性膜は、上述した粘度の変化率が調合30日後において±5%以下という極めて長期の安定性を備えている組成物から形成されているので、組成物の保存期間によらず、膜の平坦性を備えることができる。ゆえに、上記構成からなる有機導電性膜であれば、その膜自体が量産性に優れているという



他に、形成後に余分な膜の平坦化処理などを行う工程を設ける必要が無くなるので、製造コストの大幅な削減が図れる。

#### 【0051】

また、上記構成の有機導電性膜は、組成物の保存期間によらず、優れた表面の平坦性を備えているため、この有機導電性膜の上にさらに何らかの膜を積層して、後述するような有機EL素子や有機半導体素子などの電子デバイスを作製する場合、積層した膜の材質に依存せず積層膜も平坦化が図りやすくなる。従って、本発明に係る有機導電性膜は、複数の膜を積層して構成される電子デバイス用途に好適である。

#### 【0052】

本発明に係る有機導電性膜の製造方法は、上述した組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を具備したことを特徴としている。

上述したとおり、本発明に係る組成物はその粘度の変化率が小さいという特徴を備えているので、インクジェット法でこの組成物を微細なノズル孔を通して吐出する場合、この組成物は、粘度変化に起因してノズル孔が詰まるという不具合は発生せず、ノズル孔から常に安定して吐出されるので、吐出作業の時間、該組成物の保存期間に依存せず、所望の吐出量が安定して得られる。特に、間欠的に塗り分けて膜を形成する塗布工程を用いる有機導電性膜の製造方法では、この組成物を採用することにより、その吐出量を高精度に制御できるので、膜厚の均一化が著しく図れる。

また、インクジェット法で組成物を塗り分けて形成する塗布工程を備えた有機導電性あるいは有機半導体膜の製造方法は、逐次、組成の異なる組成物をノズル孔に供給することにより、あるいは吐出する材料（組成物）毎で異なるインクジェットヘッドを用いることにより、特性の異なる膜を形成可能とする。ゆえに、この構成からなる製造方法によれば、例えば導電特性の異なる部位を基板上の所望の位置に容易に形成できる。

#### 【0053】

また、上述した有機導電性膜の製造方法は、前記塗布工程の後に、溶媒を除去

するための乾燥工程を具備したことを特徴としている。

溶媒を除去するための乾燥工程を設けることにより、塗布された液体から溶媒を取り除き、平坦で緻密な構造の膜が安定して得られる。

特に、上記乾燥工程は、減圧雰囲気で行うことにより、形成された膜からの溶媒除去の能力が向上する。そして、この減圧雰囲気を、圧力が $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \text{ Torr}$ ) 以下で、かつ、温度が略室温とすることによって、さらに短い時間で効率的に、平坦な有機導電性膜の形成が可能となる。

#### 【0054】

さらに、この有機導電性膜の製造方法は、前述した乾燥工程の後に、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を具備したことを特徴としている。

乾燥工程により溶媒除去が行われた有機導電性膜に対して、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理する加熱工程を施すことで、有機導電性膜をなしている組成物に含まれていた導電性の有機導電性材料どうしをより緻密なものにさせ、下地基板（下地層）あるいは上に積層される層との密着性を向上させることができる。また、この加熱工程は、得られた有機導電性膜からは、分散または溶解させる組成物に加えてあった溶媒をより十分に除去する作用もある。

上記加熱工程における熱源として赤外線を用いることにより、有機導電性膜に熱源を接触させることなく、有機導電性膜を加熱処理することができ効率よく溶媒除去を行うこともできる。

#### 【0055】

（有機EL素子およびこれを備えた電子装置）

以下では、本発明の実施形態に係る有機EL素子と、これを備えた有機EL装置と通称される電子装置について、図3を参照して詳細に説明する。

図3は、上述した本発明に係る有機導電性膜を正孔注入輸送層として用いた有機EL素子を備えた電子装置の一例を示す要部断面図である。図3の有機EL装置は、基板1側から光を出射させる構成である基板側発光型の有機EL素子を設けた場合である。なお、図示はしないが基板12側から光を出射させる構成である封止側発光型の有機EL素子においても、本発明に係る有機導電性膜を正孔注入輸送層として利用する技術は適用できることは言うまでもない。

## 【0056】

本発明に係る有機EL装置は、基板1と、基板1の一方の面側に設けられ一対の陽極（第1電極）3及び陰極（第2電極）9に挟持された有機EL材料からなる発光層（EL層）7と、正孔注入輸送層6と、封止基板12を備えている。

ここで、陽極3は透明電極であり、陰極9は反射電極である。また、陽極3は、画素となる各発光画素毎に設けられた画素電極となっている。なお、本発明に係る有機EL素子は、上述した陰極9、発光層7、正孔注入輸送層6及び陽極3から構成されてなる。

## 【0057】

また、正孔注入輸送層6、発光層7は、複数の隔壁（バンク）8によって仕切られ、複数の分割されて水平に分散して配置されており、それぞれ画素をなしている。隔壁8の下には、 $\text{SiO}_2$ （酸化シリコン）4が形成されている。また、封止基板12と基板1は接着層11で接着されている。そして封止基板12と接着層11によって、陰極9、発光層7、正孔注入輸送層6及び陽極3からなる有機EL素子を封止している。また、陰極9の封止基板12側は、保護層10によって被われている。また、基板1の上には、陽極3に流す電流を制御するTFT（Thin Film Transister：薄膜トランジスタ）2が、有機EL素子の駆動回路として設けられている。

## 【0058】

図3の電子装置が内蔵する有機EL素子は、この素子を構成する正孔注入輸送層6として本発明に係る有機導電性膜を用いたことを特徴としている。正孔注入輸送層6は、隔壁8で周りを囲まれた領域に形成され、平坦性な表面形状を備えた膜からなることが求められる。しかし、正孔注入輸送層6を本発明に係る有機導電性膜で形成しさえすれば、有機導電性膜は膜表面の中央部が平坦となるのに加え、隔壁8と接触する膜表面の周辺部においても該中央部と同一の平坦性を保つことができる。次いで、正孔注入輸送層6の上に各発光層7を積層して設けても、下地として機能する有機導電性膜がその周辺部でも平坦性を維持しているので、各発光層7も、中央部から周辺部に至るまで極めて平坦な表面形状を備えることができる。その結果、各発光層7から発した光は、所定の光学設計どおりに

有機EL素子の中を進むことが可能となる。

#### 【0059】

さらに、表面平坦性に優れ、長期信頼性の高い有機導電性膜を、その中を正孔が移動する正孔注入輸送層6として用いた有機EL素子はそのものも信頼性に優れるので、長期信頼性の高い電子装置の提供を可能とする。

#### 【0060】

基板1の形成材料としては、該有機EL装置が基板側発光型であるので、光が透過可能な透明あるいは高透過性材料、例えば、透明なガラス、石英、サファイア、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルケトンなどの透明な合成樹脂などが挙げられる。この場合、封止基板12の材料としては、金属のラミネートフィルムを用いてもよい。

一方、有機EL装置が封止側発光型の場合は、アルミナ等のセラミック、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。陽極の背後に反射率の高い材質からなる層を設ければ、基板発光型の場合と同じ、材質の基板を用いても良い。封止基板12の材料としては、光が透過可能な透明あるいは高透過性材料を用いる。

#### 【0061】

陽極3としては、インジウム錫酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）等からなる高透過性材料であって、仕事関数の大きい材料が好適に用いられる。正孔注入輸送層6としては、上述したように、本発明に係る組成物、すなわち、その粘度の変化率が調合30日後において±5%以下である組成物で形成された有機導電性膜が望ましい。

発光層7の形成材料としては、蛍光性高分子や低分子の有機発光色素、あるいは、低分子色素を高分子に分散させたもの、すなわち各種の蛍光物質や燐光物質などの発光物質が使用可能である。発光物質となる共役系高分子の中ではアリーレンビニレン又はポリフルオレン構造を含むものなどが特に好ましい。低分子発光体では、例えばナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペン

タジエン誘導体等、または特開昭57-51781、同59-194393号公報等に記載されている公知のものが使用可能である。陰極9としては、リチウム(Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)やこれらのフッ化物、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)等からなる金属電極が好ましい。

#### 【0062】

なお、陰極9と発光層7との間に、必要に応じて電子輸送層や電子注入層を設けてもよい。

また、図示しないが、本実施形態の有機EL装置はアクティブマトリクス型であり、実際には複数のデータ線と複数の走査線とが格子状に基板1に配置される。この有機EL素子は、データ線や走査線に区画されたマトリクス状に配置された各画素毎に、スイッチングトランジスタやドライビングトランジスタ等の駆動用TFTを介して接続されている。そして、このデータ線や走査線を介して駆動信号が供給されると電極間に電流が流れ、有機EL素子の発光層7が発光して、その画素が点灯する。

#### 【0063】

(有機EL素子およびこれを備えた電子装置の製造方法)

以下では、本発明の実施形態に係る有機EL装置の製造方法について、図3を参照して説明する。図3は、本発明の実施形態に係る有機EL装置を示す要部断面図である。

まず、有機EL素子の駆動回路として機能するTFT2が設けられた基板1の上に、インジウム錫酸化物(ITO)などを形成して陽極3を設ける。次いで、その基板1の上にSiO<sub>2</sub>バンク4を設ける。

#### 【0064】

次に、SiO<sub>2</sub>バンク4の上に、樹脂からなる隔壁8を設ける。そして、SiO<sub>2</sub>バンク4で囲まれた領域であって陽極3の上となる領域に、SiO<sub>2</sub>バンク4より薄い膜厚からなる正孔注入輸送層6を設ける。さらに、隔壁8で囲まれた領域であってSiO<sub>2</sub>バンク4及び正孔注入輸送層6の上となる領域に発光層7を設ける。

次いで、有機物バンクからなる隔壁8及び発光層7の上面を被うように、陰極

9 を設ける。

上記工程により、有機EL素子を構成する陰極9、発光層7、正孔注入輸送層6及び陽極3が製造される。

#### 【0065】

次いで、有機EL素子を構成する陰極9の上面に保護層10を設ける。さらに、保護層10の上及び有機EL素子の上に接着剤を塗布し、その接着剤の上に封止基板12を圧着するなどして、接着層11を形成するとともに封止基板12を取り付ける。

以上の工程により、本発明に係る有機EL素子とその駆動回路とを備えた電子装置（有機EL装置）が製造される。

上述した製造工程において用いる各層の作製法としては、いかなる薄膜の作製方法を用いても構わないが、少なくとも正孔注入輸送層6および発光層7は、インクジェット法によって膜を作製するのが好ましい。

#### 【0066】

図4は、インクジェット法で正孔注入輸送層6を作製する前の基板の構造を示す模式的な断面図である。図4において、1は基板、3は陽極、4はSiO<sub>2</sub>バンク、8は有機物からなる隔壁バンクである。従って、陽極、バンクに囲まれた領域が画素領域に対応する。

図5～図8は、本発明の実施形態に係る有機EL装置の製造方法の一工程を示す模式的な断面図である。ここでは、正孔注入輸送層6と発光層7をインクジェット法で作製する際の手順を詳細に示す。

図5は、正孔注入輸送層6を作製する前の基板の状態を示す模式的な断面図である。インクジェットヘッド14のノズル口15から、正孔注入輸送層6を形成するための組成物6aが、SiO<sub>2</sub>バンク4および有機物からなる隔壁バンク8で周囲を囲われた陽極3の表面に向かって吐出された状態をしめす。吐出前の工程として、陽極3表面ならびにSiO<sub>2</sub>バンク表面は親インク性に、有機物隔壁バンク8表面は撥インク性になるような、表面処理が施されている。その表面処理法としては、O<sub>2</sub>プラズマ処理とCF<sub>4</sub>プラズマ処理を大気圧下で連続処理して行った。

## 【0067】

図6は、一つの画素内に組成物6が塗布され、乾燥後、正孔注入輸送層6が形成した状態を示す模式的な断面図である。組成物6aが、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下であることから、調合後の経過時間によらず形成された正孔注入輸送層6は、その膜表面の周辺部が接触するSiO<sub>2</sub>バンク4に近傍においても、膜表面の中央部と同一の平坦な形態をとる。

図7は、正孔注入輸送層6上に積層して発光層7を形成するための組成物7aが画素内に塗布された状態を示す模式的な断面図である。

## 【0068】

図8は、正孔注入輸送層6上に塗布された発光層用組成物7aを乾燥することにより発光層7が形成され、発光層7と有機物バンク（隔壁）8とを覆うように陰極9が設けられ、さらに陰極9上に封止層13を設けた状態を示す模式的な断面図である。ここで、封止層13とは、図3に示す保護層10、接着層11及び封止基板12をまとめて呼ぶときの名称である。

図6に示すように、保存安定性に優れた正孔注入輸送用組成物を用い、インクジェット法で正孔注入輸送層6を作製すると、バンク4、8で囲まれた微小領域に精度よく、平坦面性の優れた薄膜を形成できる。また、インクジェット法で作製した正孔注入輸送層6を有する有機EL素子は、素子寿命が大きく伸びるという作用効果もある。

## 【0069】

表1に示した2種類の組成物Aと組成物Bを用いて形成された正孔注入輸送層6を、発光層は積層せず、陰極と陽極で挟んだ構造の素子を作製し、その素子の抵抗値を、インク調合後の経時変化として調べた。表3は、調合後、当日、10日後、20日後、30日後経過した組成物を用いて素子を作製し、抵抗値を測定した結果を示す。

上記素子の構成は、下から順に、ITOからなる陽極、組成物A又はBからなる正孔注入輸送層、A1からなる陰極、の構造とした。その際、基板としては図4に示したのと同じものを用いた。

組成物 A および組成物 B から正孔注入輸送層 6 を形成する方法としてはインクジェット法を用いた。

表 3 において、素子 A とは正孔注入輸送層 6 が組成物 A で形成されたものであり、素子 B とは正孔注入輸送層 6 が組成物 B で形成されたものを意味する。なお、表 3 の経過日数において、0 日とはインク調合当日の組成物を用いて素子を作製し、抵抗を測定したことを表す。

【0070】

【表 3】

	インクを調合してからの経過日数			
	0	10	20	30
素子 A	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$
素子 B	$1.5 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-7}$

【0071】

表 3 から明らかなように、本発明に係る組成物 A からなる正孔注入輸送層 6 を備えた素子 A は、組成物調合 20 日後であっても調合直後（0 日）の抵抗値と殆ど変わらない数値を示し、この傾向は素子作製 30 日後でも維持されることが確認された。

一方、従来 of 組成物 B からなる正孔注入輸送層 6 を備えた素子 B は、組成物調合 10 日後の抵抗値が既に作製直後（0 日）の 2 倍に増加した。そして、組成物調合 20 日後の抵抗値は 10 倍となり、30 日後には 100 倍を越えるほどの変化が認められた。

【0072】

以上の結果から、本発明に係る組成物 A を用いた正孔注入輸送層 6 を備えた素子 A は、従来 of 組成物 B を用いた素子 B に比べて抵抗値の長期安定性に優れるこ



とがわかった。ゆえに、本発明に係る組成物 A を正孔注入輸送層 6 に利用した素子 A は、素子 B と比較して、組成物の保存期間によらず、安定した導電特性を有することができる。

また、本発明者は、さらに、組成物 A から形成した正孔注入輸送層 6 および組成物 B から形成した正孔注入輸送層 6 の上に、それぞれ青色発光層 7 をインクジェット法により積層して、有機 EL 素子 A' および B' を作製し、この 2 つの素子 A' , B' の素子寿命を調査した。ここで、素子寿命とは、素子に一定の電流を流し続けた際に、素子の発光輝度が半減するまでに要した時間を指す。その結果、素子 A' は素子 B' 比べて平均 2.5 倍もの素子寿命を有することがわかった。この素子 A の著しい長寿命化は、上述した組成物の長期安定性を実現できる組成にした効果であると判断される。

#### 【0073】

本発明に係る組成物を構成する溶媒が、グリコール系の溶剤を含むことにより、上述した組成物の粘度の変化率を大幅に低減し、安定した組成物とすることができる。以下では、そのグリコール系の溶剤が前記溶媒に占める濃度に、いかなる最適値があるのかについて調べた結果について述べる。

まず、グリコール系の溶剤としてジエチレングリコール（沸点 245℃）を用い、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度を、重量％で、0、15、30、40、45、50、55、60 とした組成物 A を予め用意した。次いで、これら濃度の異なる組成物 A からなる正孔注入輸送層 6 を備えた素子 A を、それぞれ複数個作製した。ここで、例えば、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度が、重量％で、45 とした場合の素子 A は、素子 A（45）と表記する。括弧内の数字が 0 の場合は、溶媒がジエチレングリコールを含まない場合である。

#### 【0074】

表 4 には、ジエチレングリコール濃度（単位は重量％）を変えて作製した素子 A における画素内平坦性、膜プロファイル、及び組成物の吐出性を調べた結果を纏めて示した。

ここで、画素内平坦性とは、正孔注入輸送層 6 をなす膜の表面における最高（

最厚) 地点と最低 (最薄) 地点との距離が、正孔注入輸送層 6 をなす膜の厚さに占める割合 (単位は±%) を表す。画素内平坦性が評価不能な場合は×印で示した。膜プロファイルとは、膜を断面方向から見た際に、膜表面が凸型、平ら、凹型かを記号で表した。実際の膜厚 (断面プロファイル) 測定は、触針式の段差計を用いて測定した。吐出性とは、かかる組成物 A をインクジェット法でノズル口から吐出する際に、目詰まりが生じたか否か、吐出した組成物が曲がることなく直線的に飛翔したか否かを示す指標である。2 項目とも良好な場合は○印、1 項目のみ良好な場合は△印、2 項目とも芳しくない場合は×印で表す。

【0075】

【表 4】

ジエチレングリコール濃度	0	15	30	40	45	50	55	60
画素内平坦性	×	>50	40	20	18	15	15	25
膜プロファイル	凸	凸	凸	少凸	少凸	平ら	平ら	凹
吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0076】

表 4 の結果から、ジエチレングリコールからなる溶剤が溶媒に占める濃度を、重量%で、40 以上 55 以下の範囲とすることによって、画素内平坦性は±20 以内に抑えることができ、膜プロファイルはおおよそ平らな膜が得られ、加えて吐出性も良好となることがわかった。

【0077】

また、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤に加えて、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、その分散性をより良くし、表面張力を低くすることができる。以下では、そのアセチレングリコール系の界面活性剤の濃度 (重量%) に、いかなる最適値があるのかについて調べた結

果について述べる。

表5には、アセチレングリコール系の界面活性剤の一例として、3,5-ジメチル-1-オクチン-3-オール（AIRPRODUCTS製、商品名SF61、沸点160℃、以下ではSF61と呼ぶ）を用いて作製した青色発光素子A'における素子効率、素子寿命および画素内平坦性を調べた結果を纏めて示した。なお、グリコール系の溶剤としてはジエチレングリコールを用い、その濃度は50重量%に固定した。

#### 【0078】

素子効率とは、単位電流あたりの輝度（カンデラ／アンペア）であるが、ここではSF61の濃度が0%の時に得られた数値を1とした相対値で表す。素子寿命とは、素子に一定の電流を流し続けた際に、素子の発光輝度が半減するまでに要した時間を指すが、ここではSF61の濃度が0%の時に得られた数値を1とした相対値で表す。画素内平坦性とは、正孔注入輸送層6をなす膜の表面における最高（最厚）地点と最低（最薄）地点との距離が、正孔注入輸送層6をなす膜の厚さに占める割合（単位は±%）を表す。画素内平坦性が評価不能な場合は×印で示した。

#### 【0079】

【表5】

SF61の濃度	0	0.01	0.05	0.1	0.5
素子効率	1.0	1.0	1.2	1.05	1.2
素子寿命	1.0	1.0	1.0	1.1	0.8
画素内平坦性	>50	20	15	15	25

#### 【0080】

表5から、SF61の濃度を、0.01以上0.1以下とすることで、画素内

平坦性を±20以内に抑えることができ、良好な素子効率と素子寿命を備えた素子特性が得られることがわかった。

次いで、表6には、アセチレングリコール系の界面活性剤の他の一例として、3,5-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジチオール(AIRPRODUCTS製、商品名SF82W、沸点220℃、以下ではSF82Wと呼ぶ)を用いて作製した青色発光素子A'における素子効率、素子寿命および画素内平坦性を調べた結果を纏めて示した。他の作製条件は、表5と同様とした。

# 【0081】

【表6】

SF82Wの濃度	0	0.01	0.05	0.1	0.5
素子効率	1.0	1.1	1.0	0.9	0.7
素子寿命	1.0	0.9	0.95	0.9	0.7
画素内平坦性	>50	20	15	10	10

# 【0082】

表6から、SF82Wの濃度を、0.01以上0.1以下とすることで、良好な素子効率と素子寿命を備えたまま、画素内平坦性を±20以内に抑えることができることがわかった。SF82の場合、濃度を上げると、平坦性は良くなるが、素子特性が悪くなってしまう。

上述した表5と表6の2つの結果から、本発明に係る組成物を構成する溶媒は、グリコール系の溶剤に加えて、アセチレングリコール系の界面活性剤を含むことにより、その分散性が良くなると共に、そのアセチレングリコール系の界面活性剤の濃度(重量%)を、0.01以上0.1以下とすることによって、素子効率と素子寿命は界面活性剤を加えなかったときの状態を保ちながら、作製した画素内平坦性を大幅に改善できることが見いだされた。

## 【0083】

また、SF61（沸点160℃）やSF82W（沸点220℃）に代えて、ジエチレングリコール（沸点245℃）より高い沸点を有する界面活性剤S104（AIRPRODUCTS社製）を用いて作製した有機EL素子Cは、上記の素子A'に比べて、素子効率が20%低下し、素子寿命も30%短くなることが明らかとなった。

この結果から、前述したアセチレングリコール系の界面活性剤の沸点は、この界面活性剤とともに前記溶媒を構成する溶剤の沸点と同等もしくはそれ以下であることが好ましいと本発明者は判断した。

## 【0084】

（有機半導体素子）

図9は、本発明に係る有機半導体素子の一例を示す模式的な断面図である。

図9に示す構成からなる有機半導体素子は、基板901上にゲート電極902が形成されている。また、基板901上にはゲート電極902を覆った状態で高誘電率の絶縁体からなるゲート絶縁膜903が形成され、このゲート絶縁膜903の上にはチャネル904が形成されている。そして、チャネル904の上にはソース電極905およびドレイン電極906が形成されることにより、薄膜トランジスタとなる有機半導体素子を得られる。本実施例では、三つの電極、すなわち、ゲート電極902、ソース電極905およびドレイン電極906を、本発明に係わる組成物からインクジェット法により作製した。

## 【0085】

上述したように、本発明に係る電極は優れた平坦性を備えているので、この有機導電性膜で形成されている電極の中を移動する電子や正孔は、その移動を極めて安定に行うことができる。すなわち、上記三つの電極では安定した通電状態が長期にわたって維持できることから、長期信頼性の高い有機半導体素子の提供が可能となる。

## 【0086】

なお、図9では、集積回路を構成する導電部位のうち、ゲート電極902、ソース電極905およびドレイン電極906を本発明に係る組成物から作製された

有機導電性膜を用いたが、チャネル 904 にも本発明に係わる有機半導体膜を利用しても構わない。また、図示はしていなが、このような薄膜トランジスタ間を繋ぐ配線として、この有機導電性膜を用いてもよいことは言うまでもない。

#### 【0087】

本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、上述した有機導電性膜を用いて集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成する方法がインクジェット法であることを特徴としている。

この構成からなる有機半導体素子の製造方法であれば、インクジェット法という簡便な方法で、機能性膜をパターン製膜できる方法であることから、上述した長期信頼性の高い有機半導体素子を形成する際に、従来の製造法では必ず使用しなければ膜が形成できなかった大掛かりな真空プロセス、フォトリソプロセスを使う必要がない。

したがって、本発明に係る有機半導体素子の製造方法は、有機半導体素子の製造コストを大幅に低減できるので、安価な有機半導体素子の提供に強く貢献できる。

#### 【0088】

(電子機器)

以下では、上述した有機 EL 装置からなる電子装置を備えた電子機器の例について説明する。

図 10 は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図 10 において、1000 は携帯電話本体を示し、1001 は上記の有機 EL 装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0089】

図 11 は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図 11 において、1100 は時計本体を示し、1101 は上記の有機 EL 装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0090】

図 12 は、ワープロ、パソコンなどの携帯型情報処理装置の一例を示した斜視図である。図 12 において、1200 は情報処理装置、1202 はキーボードな

どの入力部、1204は情報処理装置本体、1206は上記の有機EL装置（電子装置）を用いた表示部を示している。

#### 【0091】

図10から図12に示す電子機器は、上記実施形態の有機EL装置（電子装置）を備えているので、表示部における輝度が長期にわたって安定であることから、長期信頼性の高い電子機器の提供が可能となる。また、これらの電子機器が、上述した有機半導体素子も搭載することにより、電子機器はその製造コストを下げる事が可能となる。

#### 【0092】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能であり、実施形態で挙げた具体的な材料や層構成などはほんの一例に過ぎず、適宜変更が可能である。

#### 【0093】

例えば、上記実施形態の有機EL装置では、陽極3を画素電極として、陰極9を対向電極とした構成としたが、陰極9を画素電極として、陽極3を対向電極とした構成としてもよい。

#### 【0094】

##### 【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも1種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合30日後において±5%以下とした構成を備えているので、組成物を調合してから経過した時間に依存せず、この組成物から常に表面平坦性、安定性に優れた有機導電性膜を形成することができる。

#### 【0095】

上記構成の組成物は、その粘度の変化率が小さいことから、長期保存性に優れるとともに、量産により低コスト化が望めるので、組成物単体としての販売が可能であり、広い産業分野に貢献できる。

#### 【0096】

高価な真空プロセス用の装置を必要としないインクジェット法で、上記組成物から有機導電性膜を形成しても、上記平坦性な膜が安定して製造できるので、本発明に係る有機導電性膜の製造方法により有機導電性膜を安価に提供することも可能となる。

#### 【0097】

特に、本発明に係る有機導電性膜の製造方法では、上述した粘度の経時変化が少ない組成物を用い、インクジェット法で該組成物を塗り分けて形成する塗布工程を採用することによって、周囲を壁面で囲まれた微小領域に膜を形成する場合でも、形成された膜の表面形状は、壁面と接する膜の周辺部においても膜の中央部と同一の平坦面を容易に作製できる。

#### 【0098】

ゆえに、この有機導電性膜を用いて、有機EL素子を構成する正孔注入輸送層を作製すると、輝度が半減するまでの素子寿命が長い有機EL装置（電子装置）を提供できる。

#### 【0099】

また、上記の有機導電性膜を用いて、集積回路を構成する導電部位のうち、ソース、ドレイン、ゲートおよび／又は配線を形成することによって、これらの導電部位を移動する電子や正孔がよりスムーズに流れることが可能となるので、長期信頼性に優れた有機半導体素子の提供が可能となる。

#### 【0100】

さらには、上述した有機EL装置や有機半導体素子を備えた電子機器であれば、その機能が長期にわたって持続するので、電子機器はこの電子機器を搭載しさえすれば、長期信頼性を大幅に改善できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態に係る組成物Aを用いて形成した有機導電性膜の模式的な断面図である。

【図2】 本発明の実施形態に係る組成物Bを用いて形成した有機導電性膜の模式的な断面図である。

【図3】 本発明の実施形態に係る有機EL素子を備えた電子装置の一例を



示す要部断面図である。

【図 4】 本発明の実施形態に係る有機 EL 素子を構成する基板の構造を示す模式的な断面図である。

【図 5】 本発明の実施形態に係る有機 EL 装置の製造方法の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 6】 本発明の実施形態に係る有機 EL 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 7】 本発明の実施形態に係る有機 EL 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 8】 本発明の実施形態に係る有機 EL 装置の製造方法の他の一工程を示す模式的な断面図である。

【図 9】 本発明の実施形態に係る有機半導体素子の一例の概略構成を示す側断面図である。

【図 10】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の一例を示す斜視図である。

【図 11】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の他の一例を示す斜視図である。

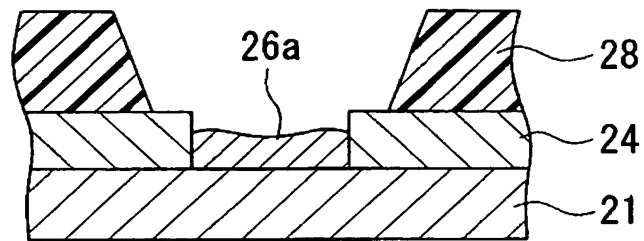
【図 12】 本実施形態の電子装置を備えた電子機器の他の一例を示す斜視図である。

#### 【符号の説明】

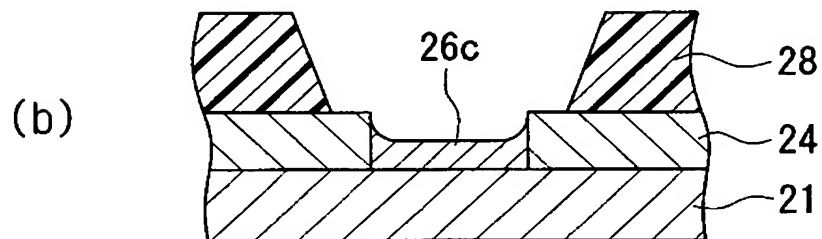
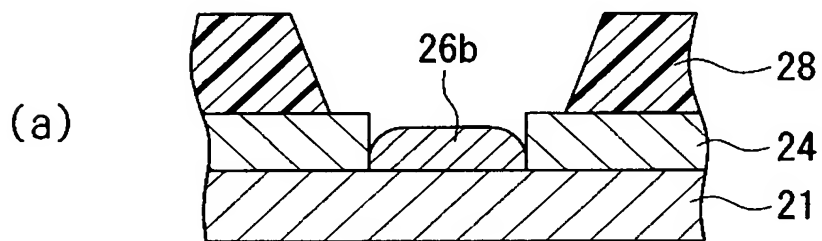
1…基板、2…TFT、3…陽極、4、24…SiO<sub>2</sub>バンク、6…正孔注入輸送層、6a…正孔注入輸送層用の組成物、7…発光層、7a…発光層用の組成物、8、28…有機バンク（隔壁）、9…陰極、10…保護層、11…接着層、12…封止基板、13…封止層、14…インクジェットヘッド、15…ノズル口、21…基板、26a…組成物A、26b、26c…組成物B、901…基板、902…ゲート電極、903…ゲート絶縁膜、904…チャネル、905…ソース電極、906…ドレイン電極、1000…携帯電話本体、1001、1101、1206…電子装置を用いた表示部、1100…時計本体、1200…情報処理装置、1202…入力部、1204…情報処理装置本体。

【書類名】 図面

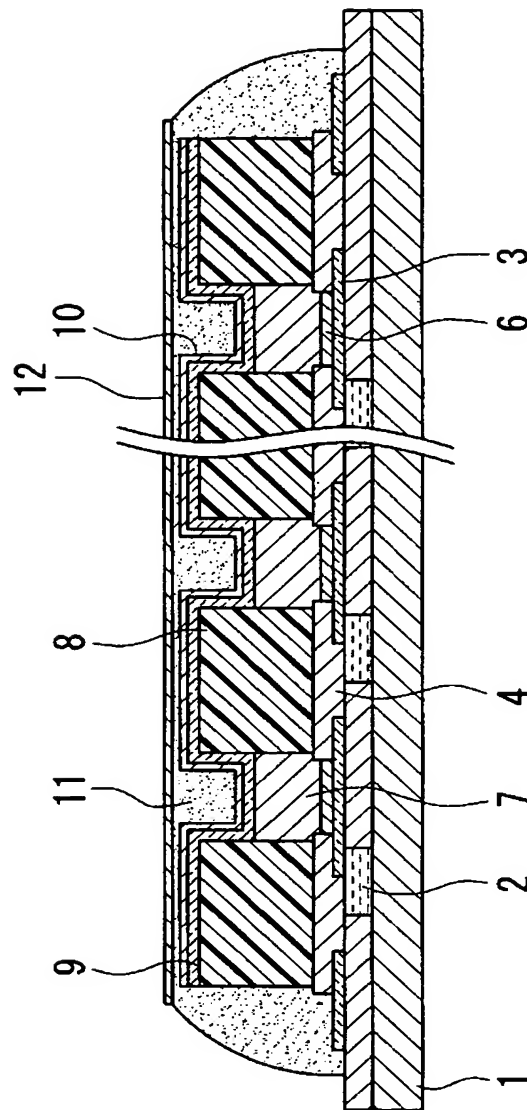
【図 1】



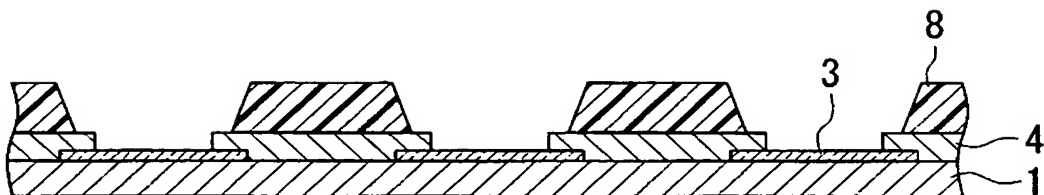
【図 2】



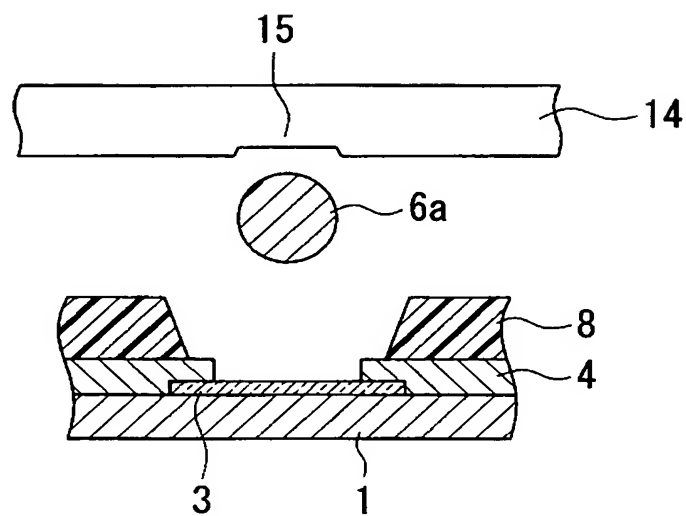
【図 3】



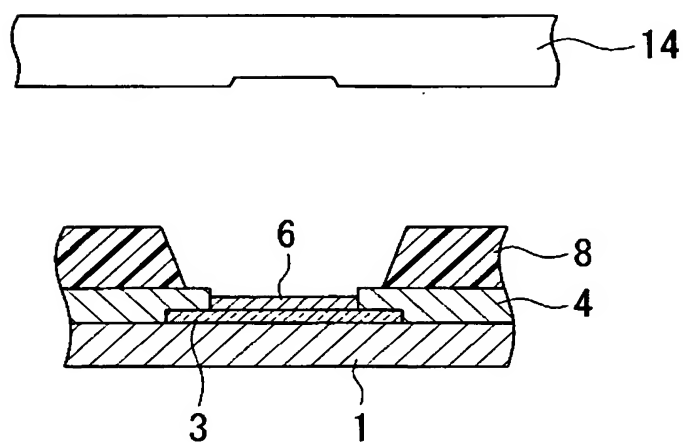
【図 4】



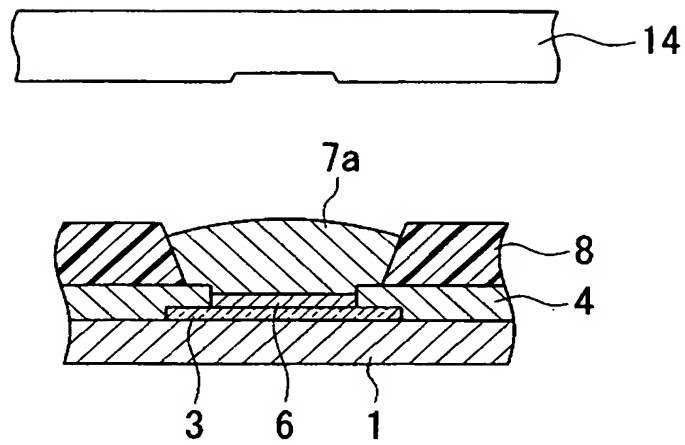
【図 5】



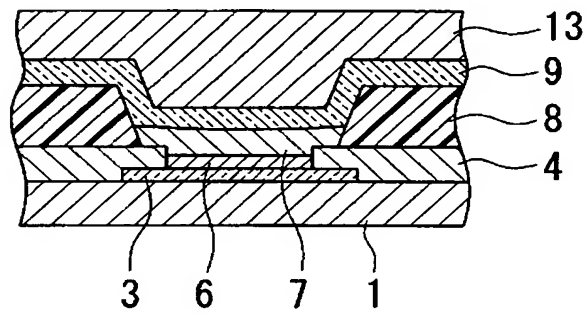
【図 6】



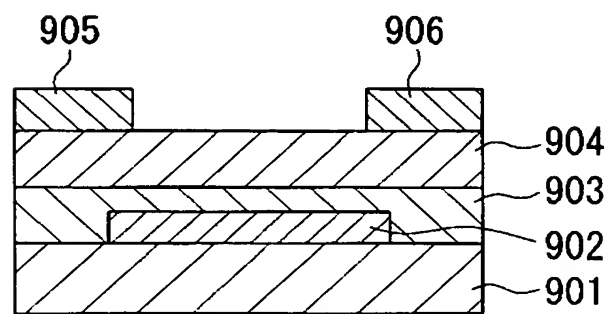
【図 7】



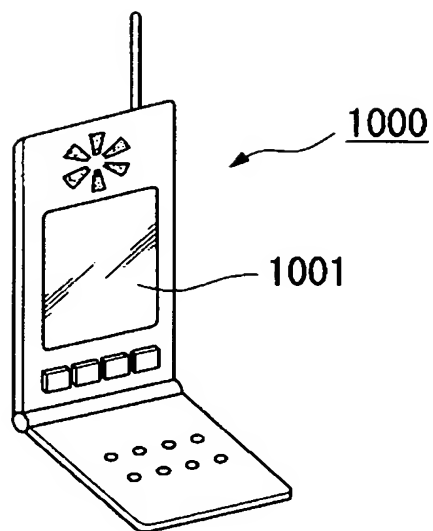
【図 8】



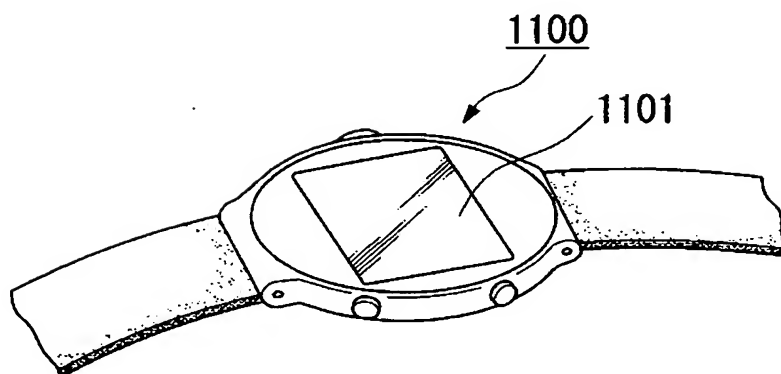
【図 9】



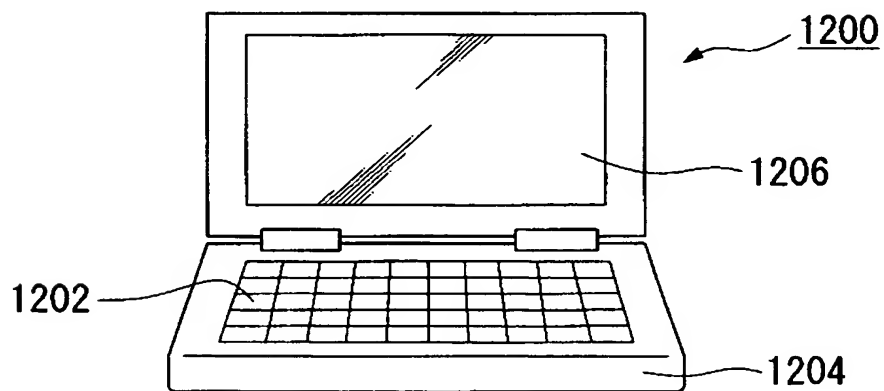
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェット法で形成した膜の表面形状の平坦化ならびに特性の安定性を図るため、経時変化の少ない粘度を備えた組成物とこれを用いた有機導電性膜を提供する。

【解決手段】 本発明に係る組成物は、有機導電性材料と少なくとも 1 種以上の溶媒から構成されてなり、粘度の変化率が調合 3 0 日後において  $\pm 5 \%$  以下であることを特徴としている。この溶媒は、グリコール系の溶剤を含むことが好ましい。本発明に係る有機導電性膜は、この構成からなる組成物から形成されたことを特徴としている。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-329348
受付番号	50201713236
書類名	特許願
担当官	駒崎 利徳 8640
作成日	平成 14 年 11 月 21 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100110364
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	実広 信哉

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 2 9 3 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社